

551,818

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年11月11日 (11.11.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/096720 A1

(51)国際特許分類7: C02F 3/28

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/004403

(22)国際出願日: 2004年3月29日 (29.03.2004)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2003-094373 2003年3月31日 (31.03.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町11-1 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

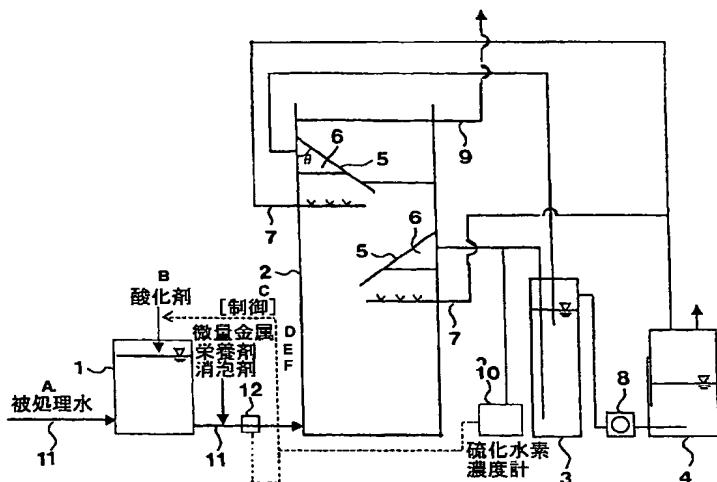
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 蒲池一将 (KAMACHI, Kazumasa) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町11-1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 本間康弘 (HONMA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町11-1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 田中俊博 (TANAKA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町11-1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP). 塚本敏男 (TSUKAMOTO, Toshio) [JP/JP]; 〒1448510 東京都大田区羽田旭町11-1 株式会社荏原製作所内 Tokyo (JP).

(74)代理人: 宮川貞二, 外 (MIYAGAWA, Teiji et al.); 〒1600005 東京都新宿区愛住町19番地 富士ビル6階 Tokyo (JP).

[締葉有]

(54)Title: METHOD AND SYSTEM FOR METHANE FERMENTATION TREATMENT OF WASTEWATER CONTAINING SULFUR COMPOUND

(54)発明の名称: 硫黄化合物含有廃水のメタン発酵処理方法及び装置



10...METER FOR MEASURING HYDROGEN SULFIDE CONCENTRATION
A...WATER TO BE TREATED
B...OXIDIZING AGENT
C...CONTROL
D...TRACE METAL
E...NUTRIENT AGENT
F...DEFOAMING AGENT

(57)Abstract: A method for the anaerobic methane fermentation treatment of a waste water containing a sulfur compound, which comprises adding an oxidizing agent to an organic wastewater, to thereby oxidize the sulfur compound in the wastewater to a molecular sulfur, subsequently introducing the resultant wastewater to an aerobic treatment step to subject it to methane fermentation treatment, and controlling the amount of the oxidizing agent to be added to the wastewater by using, as an indicator, the concentration of the residual oxidizing agent in the water flowing into the aerobic treatment step and/or the concentration of hydrogen sulfide in a biogas generated; and a system for practicing the method. The above oxidizing agent can be ozone, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite or a bromine based oxidizing agent. When use is made of the concentration of hydrogen sulfide in a biogas generated in the above aerobic treatment step as the indicator, the oxidizing agent is preferably added so as for said concentration to be 3 % or less.

(57)要約: 硫黄化合物を含む廃水の嫌気性メタン発酵処理方法及び装置。有機性廃

水を、嫌気性処理工程の前段で酸化剤を加え、該廃水中に含有する硫黄化合物を分子状硫黄に酸化してから、嫌気処理工程に導入してメタン発酵処理すると共に、該嫌気性処理工程への流入水中に残留する酸化剤濃度及び/又は発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とし、前記廃水中に添加する酸化剤の量を制御することとしたものであり、前記酸化剤としては、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム又は臭素系酸化剤を用いることができ、また、前記嫌気性処理工程で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とする場合は、該濃度が3%以下になるように酸化剤を添加するのがよい。

WO 2004/096720 A1



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

硫黄化合物含有廃水のメタン発酵処理方法及び装置

5 技術分野

本発明は、硫黄化合物含有廃水のメタン発酵処理に係り、特に、製紙工場、化学工場、などの各種工場より排出される硫化水素、メチルメルカプタンなどの硫黄化合物を含有する有機性の廃水を対象とし、これを処理するメタン発酵処理方法及び装置に関するものである。

10

背景技術

有機性の廃水あるいは有機性の廃棄物等をメタン発酵により分解して処理するメタン発酵処理法は、活性汚泥法等の好気性処理に比べると曝気のためのエネルギーが不要であり、余剰汚泥が少なく、発生するバイオガスからエネルギーを回収できるため、省エネルギーの点で優れている。しかし、メタン生成菌又はメタン発酵菌は増殖量が少なく、沈降性が悪いので微生物が処理水と共に流出しやすい。そのため、メタン発酵処理に用いる発酵槽内の微生物濃度を上げることが困難であった。さらに、コストや敷地等の面で問題点を抱えていた。

20 また、嫌気性汚泥床法で中温メタン発酵する方法では、メタン発酵に阻害を及ぼす硫化水素やメチルメルカプタン等の硫黄系悪臭物質の含有するクラフトパルプ蒸解工程の硫黄含有排水は、スチームストリッピングやエアストリッピングによって、その悪臭物質及び有機物を除去する必要があるが、運転コストが必要になるなどの問題があった。

25 また、硫化水素を発生させた硫酸根含有有機廃水に、硫化水素生成阻害剤を添加して硫化物を生成させ、生成した硫化物を沈殿除去する方法が知られている。この方法では、硫化水素阻害剤に含有される重金属により硫化物が生成されることで硫化水素が沈殿・除去される。しかし、この方法では、硫化水素生成阻害剤が過剰に添加されると、含有される

重金属によりメタン発酵への阻害が生じるなどの問題があった。

このように、紙・パルプ産業排水などの化学工業排水等の硫化水素、メチルメルカプタンなどの硫黄化合物を高濃度含む排水での従来型嫌気性汚泥処理法には、以下に示すような問題があった。

5 (1) 硫黄含有有機物が嫌気的に分解されると硫化水素が発生し、さらにpHが低下すると非解離性のすなわち分子状態の硫化水素が発生し、この分子状態の硫化水素がメタン発酵を阻害する。

10 (2) 過剰な硫化水素除去剤の添加は、コストがかかるだけではなく、過剰な硫化水素除去剤がメタン発酵槽内に流入すると、嫌気性微生物に多大なダメージを与える。

本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、硫黄化合物を含む廃水を対象とした高性能な嫌気性メタン発酵処理方法及び装置を提供することを課題とする。

15 発明の開示

上記課題を解決するために、本発明では、硫黄化合物を含む有機性廃水をメタン発酵処理する方法において、前記有機性廃水を、嫌気性処理工程の前段で酸化剤を加え、該廃水中に含有する硫黄化合物を分子状硫黄に酸化してから、嫌気処理工程に導入してメタン発酵処理すると共に、20 該嫌気性処理工程への流入水中に残留する酸化剤濃度及び／又は発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とし、前記廃水中に添加する酸化剤の量を制御することを特徴とする有機性廃水のメタン発酵処理方法としたものである。ここで、酸化剤濃度及び／又は発生するバイオガス中の硫化水素濃度とは、酸化剤濃度及び発生するバイオガス中の硫化水素濃度の少なくとも一方を意味する。

前記処理方法において、酸化剤としては、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、又は臭素系酸化剤のうちの少なくとも1種を用いることができ、また、前記嫌気性処理工程で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とする場合は、該濃度が3%以下になるように酸化剤を

添加するのがよく、前記残留する酸化剤濃度を指標とする場合は、該廃水中の残留オゾン濃度、残留過酸化水素濃度、残留塩素濃度、残留臭素濃度又は廃水中の酸化還元電位のうちの少なくとも一つの指示値を基に酸化剤を添加するのがよい。

5 また、本発明では、硫黄化合物を含む有機性廃水をメタン発酵処理する装置において、前記有機性廃水に酸化剤を添加して反応させる酸化反応槽と、該酸化処理した廃水をメタン発酵処理するメタン発酵槽とを備え、該メタン発酵槽には、該槽内のへの流入水中の残留酸化剤濃度を測定する手段及び／又は該槽内で発生するガス中の硫化水素濃度を測定する手段と、該測定値に基づいて添加する酸化剤の量を制御する制御手段を有することを特徴とするメタン発酵処理装置としたものである。ここで、残留酸化剤濃度を測定する手段及び／又は該槽内で発生するガス中の硫化水素濃度を測定する手段とは、両手段のうち少なくとも一方の手段を意味する。

10 15 この出願は、日本国で2003年3月31日に出願された特願2003-094373号に基づいており、その内容は本出願の内容として、その一部を形成する。

また、本発明は以下の詳細な説明によりさらに完全に理解できるであろう。本発明のさらなる応用範囲は、以下の詳細な説明により明らかとなろう。しかしながら、詳細な説明及び特定の実例は、本発明の望ましい実施の形態であり、説明の目的のためにのみ記載されているものである。この詳細な説明から、種々の変更、改変が、本発明の精神と範囲内で、当業者にとって明らかであるからである。

20 25 出願人は、記載された実施の形態のいずれをも公衆に献上する意図はなく、開示された改変、代替案のうち、特許請求の範囲内に文言上含まれないかもしれないものも、均等論下での発明の一部とする。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施の形態に係るメタン発酵装置の一例を示すフロ

一構成図である。

図2は、実施例1の実験結果を示すグラフである。

図3は、原水中の溶存硫化物濃度の変化を示すグラフである。

図4は、バイオガス中の硫化水素濃度の変化を示すグラフである。

5 図5は、C O Dの処理成績の変化を示すグラフである。

図6は、残留塩素濃度の変化を示すグラフである。

図7は、実施例1の実験結果の表を示す図である。

図8は、原水中の溶存硫化物濃度の変化の表と、バイオガス中の硫化水素濃度の変化の表を示す図である。

10 図9は、C O Dの処理成績の変化の表を示す図である。

図10は、残留塩素濃度の変化の表を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

15 本発明における嫌気性処理とは、メタン発酵処理を含むものであり、有機性物質全体を投入して消化させる嫌気性消化、溶解性物質を嫌気処理する上向流汚泥床法、流動床法、固定床法などの高負荷嫌気性処理があるがいずれの方式でもよい。また、嫌気性処理は酸発酵とメタン発酵とを一つの反応槽で行う一槽式でも、両反応を別々の反応槽で行う二槽式でもよい。

20 図1は、メタン発酵処理方法を実施するのに好ましい本発明の上向流嫌気性メタン発酵処理装置の一例を示すフロー構成図である。

図1において、1は酸化反応槽、2はメタン発酵槽（リアクター）、

25 3は水封槽、4はガスホルダー、5は邪魔板、6は気相部、7は発生ガス回収配管、8はガスマーター、9は処理水配管、10は硫化水素濃度計、11は原水送水管、12は残留酸化剤測定装置である。

図1を説明すると、原水送液管11が連通し、上下を閉塞した筒状のリアクター2を設けてある。リアクター2内部の左右両側壁には、それぞれに一方の端部を固定し、他方の端部を反対側の側壁方向に向かって

下降しながら延ばしている邪魔板 5 を設けてある。邪魔板 5 は、上下方向に 2 箇所左右交互に設けてある。反応が開始すると発生ガスが集まる気相部 6 には、外部と通じる発生ガス回収配管 7 の排出口を設けてある。

なお、気相部 6 から接続されている発生ガス回収配管 7 の吐出口は、
5 水を充填した水封槽 3 の水中内で開口している。開口位置は、水圧が異なる適宜な水深位にあり、水封槽 3 には、発生ガス回収配管 7 から吐き出されたガス流量を測定するガスマーテー 8 を設けてある。ガスマーテー 8 の先には、ガスホルダー 4 が設けられている。また、リアクター 2 上端には、上澄み液を排出する処理水配管 9 が開口している。硫化水素濃度計 10 は、気相部 6 から水封槽 3 の間に設けられている。
10

リアクター 2 は、嫌気性菌からなるグラニュール汚泥を投入して使用する。本発明の対象となる嫌気性処理は、30℃～35℃を至適温度とした中温メタン発酵処理、50℃～55℃を至適温度とした高温メタン発酵処理の温度範囲の嫌気性処理を対象としている。嫌気性菌からなる
15 グラニュール汚泥を投入し、被処理水を原水送液管 11 からリアクター 2 へ導入する。被処理水は、処理水の循環液や系外から供給する希釀水等により必要に応じて適宜希釀を行い、流入水のリアクター内部での通水速度が 0.5～5 m/h となるように調節する。

一般的なメタン発酵では、メタン発酵槽の前段に酸発酵槽を設けている。
20 本処理方法では、酸発酵槽の前段に酸化反応槽 1 を設けても、酸発酵槽とメタン発酵槽の間に酸化反応槽 1 を設けてもよいが、酸発酵槽で硫酸イオンの還元により硫化水素が発生するので、酸発酵槽とメタン発酵槽の中段に酸化反応槽 1 を設けることが好ましい。また、酸化反応槽 1 を設けず、配管に直接注入することもできる。

25 また、被処理水に Fe、Co、Ni 等の微量金属を添加することでメタン細菌の活性を高め、グラニュール形成能を向上させることができる。これらの微量金属は、水中の硫化水素と反応して、溶解度の小さい硫化物を生成しバイオアベイラビリティーが低くなるので、酸化反応槽とメタン発酵槽の間で添加することが望ましい。

酸化反応槽1にて添加する酸化剤は、後段のメタン発酵に阻害を及ぼさない酸化剤が望ましく、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、臭素系酸化剤が好ましい。

酸化剤の添加量は、過剰だとコストがかかるだけではなく、後段の嫌気性微生物に阻害をもたらす。そのため酸化反応槽の出口では、廃水中の残留オゾン濃度、残留過酸化水素濃度、残留塩素濃度、残留臭素濃度のいずれかが0.5 mg/L以下、好ましくは0.1 mg/L以下、さらに好ましくは不検出とすることがよい。酸化還元電位を指標とする場合は、+100 mV以下、好ましくは0 mV以下、さらに好ましくは-200 mV以下がよい。特に、硫化水素の酸化では、分子状に酸化された硫黄が硫酸イオンにまで酸化されると、嫌気処理工程で硫酸還元が生じ好ましくない。

廃水中の硫黄化合物濃度が比較的安定している場合は、酸化剤を定量注入するだけでよいが、廃水中の硫黄化合物濃度の変動が大きい場合には、制御注入する必要がある。制御は、酸化剤の注入のタイミングと廃水中の酸化剤濃度の変化に時間差が最小となるように、酸化剤を注入する。発酵槽における残留塩素濃度や酸化還元電位の指示計器12の値を基にして行うとよい。この他、本発明の方法では、酸化剤の添加を嫌気処理で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標にして酸化剤の注入を制御してもよい。ガス中の硫化水素濃度は、水相の酸化剤濃度に追随して変化するためである。制御注入は、これらのいずれかの指標を用いて行ってもよいし、複数の指標を組み合わせて行ってもよい。

最適な添加量を決定するため、前述の硫化水素濃度計により検知された硫化水素濃度を3%以下、好ましくは1.5%以下、さらに好ましくは1%以下になるように酸化剤を添加することがよい。発生ガス中の硫化水素濃度が1%以下であれば、分子状態の硫化水素によるメタン発酵への阻害はない。

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1、2 及び比較例 1、2、3

実施例 1 は、原水にバイオガスの硫化水素濃度を 1 % 以下になるよう 5 に酸化剤を、また、実施例 2 は、酸化反応槽の出口の残留塩素濃度を 0.1 m g / L 以下になるよう 10 に酸化剤をいずれも制御して添加した方法であり、比較例 1 は、バイオガス中の硫化水素濃度を 4 % と仮定して、これを 1 % 以下になるように連続的に一定量の酸化剤を添加した方法、比較例 2 は、酸化剤を添加しない方法であり、比較例 3 は、酸化反応槽の出口の残留臭素濃度を 1.0 m g / L 以上になるよう 15 に酸化剤を添加した方法である。いずれも、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用いた。

高硫黄含有排水を、図 1 に示す本発明の装置にて処理した。

実施例では、被処理水はメタン発酵槽 2 の前段の酸化反応槽 1 にて酸化剤を添加された後、Fe、Ni、Co を添加し、メタン発酵槽 2 へ送られる。比較例では、酸化反応槽 1 ではなく、調整槽にて Fe、Ni—Co を添加した後メタン発酵槽に送られる。

リアクターの容量は 3 m³ である。各気相部 6 で捕集された発生ガスの量は、水封槽 3 に設けられたガスマーティー 8 で測定した。リアクター 2 内の水温は、35 °C に保たれるよう温度制御されている。実施例では、最下段の気相部 6 から水封槽 3 への間に硫化水素濃度計 10 を設置した。

原水には、メタノールを主成分とする排水 (CODcr : 7000 ~ 10000 m g / L、溶存硫化物 : 100 ~ 6.00 m g / L) に窒素、リンなどの無機栄養塩類を添加したものを用いた。

25 処理水の一部を循環液として、原水と共にリアクターへ流入させることで通水速度を 2 m / h に設定した。原水流量と処理水循環水量の割合を、COD 負荷に応じて設定した。

図 2 に実験経過、図 3 に原水中の溶存硫化物濃度の変化、図 4 にバイオガス中の硫化水素濃度、図 5 に COD の処理成績の変化、図 6 に残留塩素濃度の変化、のそれぞれのグラフを示す。いずれの系列とも、処理

水 COD cr 濃度を見ながら有機物負荷量を徐々に上げた。

また図 7～図 10 に、図 2～図 6 に対応する数字を記載した表を示す。

実施例 1 及び 2 において、COD cr 容積負荷 25 kg / (m³ · d) では、COD cr 除去率 78 % を達成した。

一方、比較例 1 では、原水の溶存硫化物濃度が高くなり、バイオガス中の硫化水素濃度が 4 % を超えると、COD cr 除去率は 10 % 程度まで低下した。比較例 2 及び 3 では除去率が低く、ほとんど COD cr は除去できず、除去率は 10 % 程度であった。本発明の方式の方が、高い COD cr 除去率が得られた。

以上説明したように、微生物濃度の高い高効率型の発酵槽として、上向流嫌気性汚泥床法 (Up flow Anaerobic Sludge Blanket Process 以後「UASB」と記す) がある。この方法は、メタン菌等の嫌気性菌をグラニュール状に造粒化することにより、リアクター内のメタン菌の濃度を高濃度に維持できるという特徴があり、その結果、廃水中の有機物の濃度が相当高い場合でも効率よく処理できる。

しかしながら、紙、パルプ産業排水などの化学工業排水等の硫化水素、メチルメルカプタンなどの硫黄化合物を高濃度含む排水の処理に用いる UASB 処理法では、原水中の硫化水素及び硫黄化合物が、嫌気的に分解されて生成した硫化水素により、メタン発酵に阻害を及ぼすが、本発明の実施の形態によれば、そのような害の影響を抑えることができる。

また、クラフトパルプ排水の上向流嫌気性汚泥床法で中温メタン発酵する方法では、パルプ蒸解工程のメタノール含有排水中のイオウ分を除去した後、該排水と、高分子炭水化物を含有する排水とを混合し、これをメタン発酵リアクターに供給し、メタン発酵する。

このような処理法では、硫化水素やメチルメルカプタン等の硫黄系悪臭物質の含有するクラフトパルプ蒸解工程の硫黄含有排水は、スチームストリッピングやエアストリッピングによって、その悪臭物質及び有機物を除去する必要があるが、本発明の実施の形態によれば、そのような

処理に要する運転コストを抑えることができる。

産業上の利用可能性

硫黄化合物を含有する廃水を嫌気処理工程より前で硫黄化合物を酸化し、嫌気処理工程に導入する方法において、嫌気処理工程で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を3%以下となるように前記酸化剤添加量を制御する方法で、安定的に高い処理成績を得られる。

請求の範囲

1. 硫黄化合物を含む有機性廃水をメタン発酵処理する方法において；
5 前記有機性廃水に、酸化剤を加え、該廃水中に含有する硫黄化合物を分子状硫黄に酸化する工程と；

前記酸化工程の後で前記有機性廃水を嫌気処理しメタン発酵処理する嫌気処理工程と；

- 10 前記嫌気性処理工程への流入水中に残留する酸化剤濃度及び／又は発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とし、前記廃水中に添加する酸化剤の量を制御する工程とを備える；

有機性廃水のメタン発酵処理方法。

- 15 2. 前記酸化剤としては、オゾン、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム又は臭素系酸化剤のうちの少なくとも1種を用いる、請求項1記載のメタン発酵処理方法。

3. 前記嫌気性処理工程で発生するバイオガス中の硫化水素濃度を指標とする場合は、該濃度が3%以下になるように酸化剤を添加する、請求項1又は2記載のメタン発酵処理方法。

- 20 4. 前記嫌気性処理工程への流入水中に残留する酸化剤濃度を指標とする場合は、該廃水中の残留オゾン濃度、残留過酸化水素濃度、残留塩素濃度、残留臭素濃度又は廃水中の酸化還元電位のうちの少なくとも一つの指示値を基に酸化剤を添加する、請求項1又は2記載のメタン発酵処理方法。

- 25 5. 硫黄化合物を含む有機性廃水をメタン発酵処理する装置において；

前記有機性廃水に酸化剤を添加して反応させる酸化反応槽と；

前記酸化処理した廃水をメタン発酵処理するメタン発酵槽とを備え；

前記メタン発酵槽には、該メタン発酵槽内への流入水中の残留酸化剤

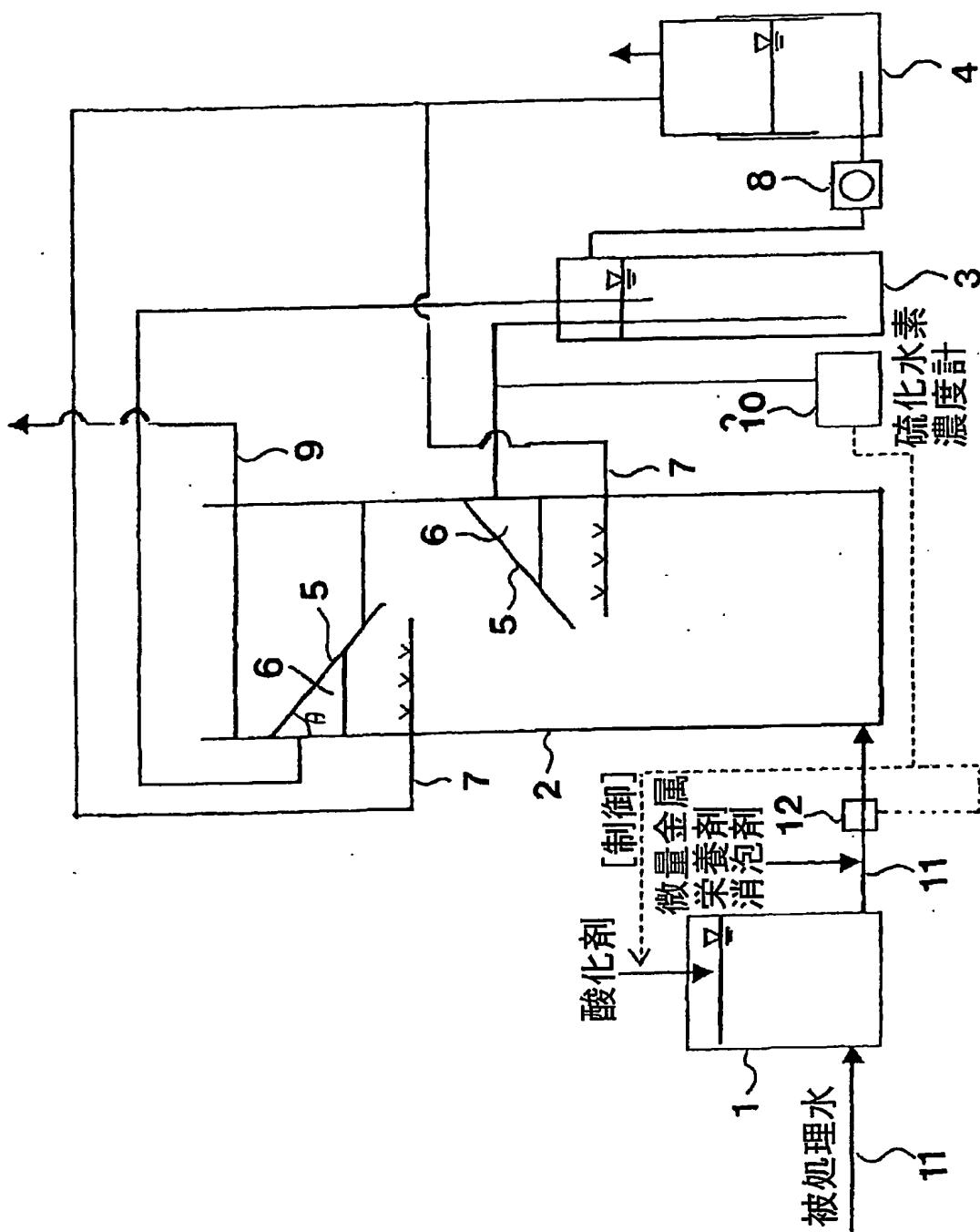
濃度を測定する手段及び該槽内で発生するガス中の硫化水素濃度を測定する手段の少なくとも一方と、

前記測定値に基づいて添加する酸化剤の量を制御する制御手段とを有する；

- 5 メタン発酵処理装置。

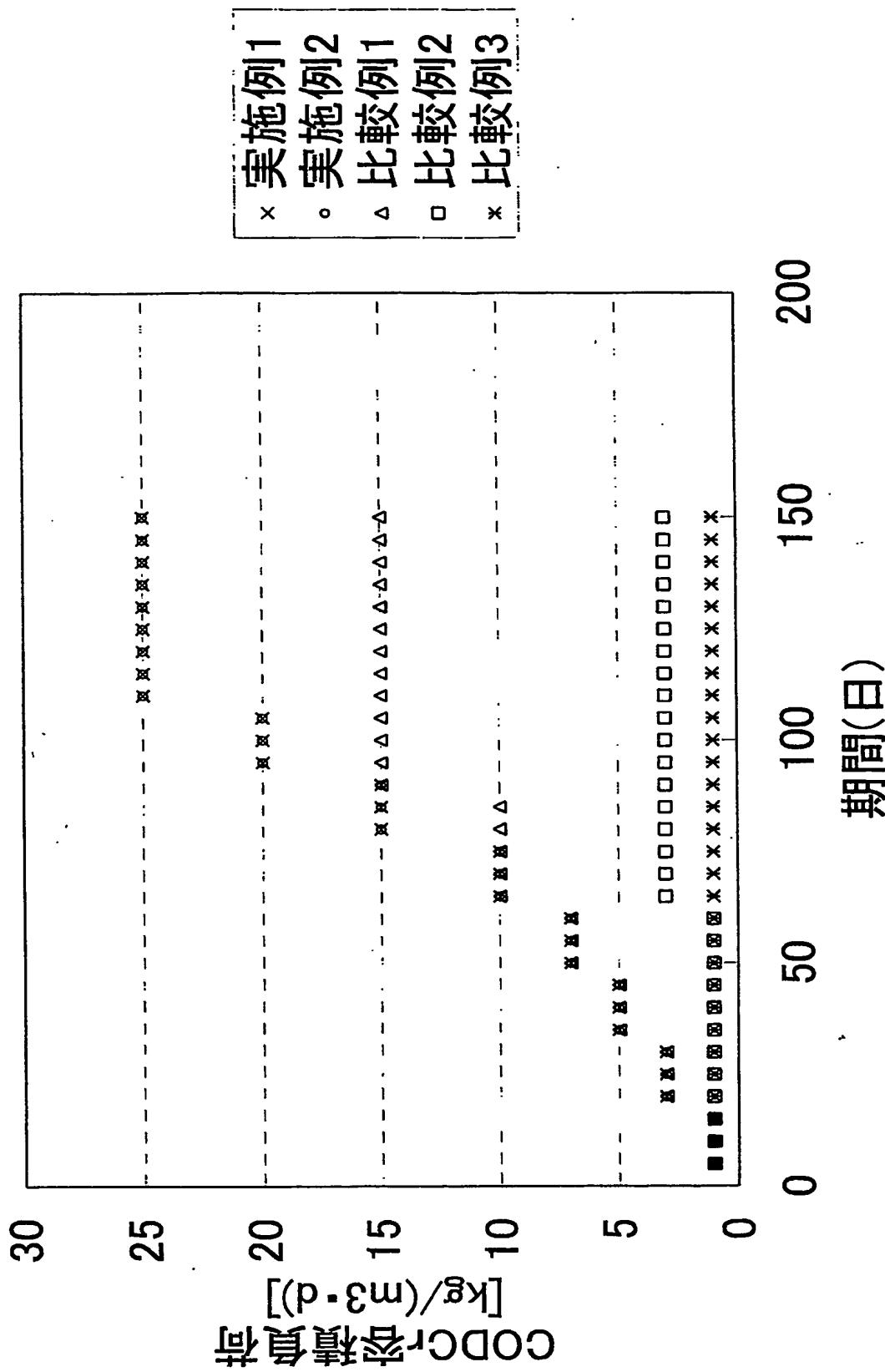
1/10

図 1



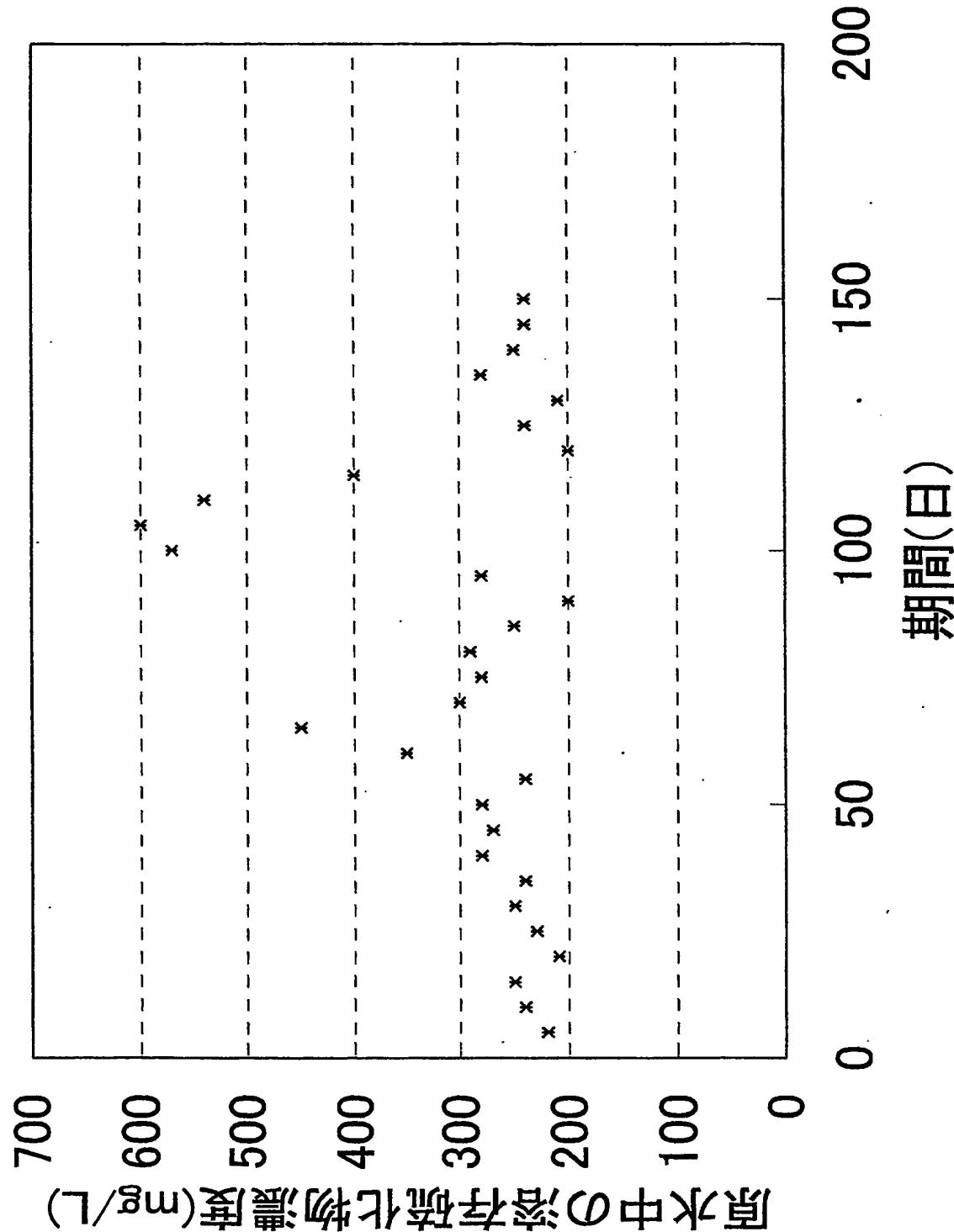
2/10

図 2



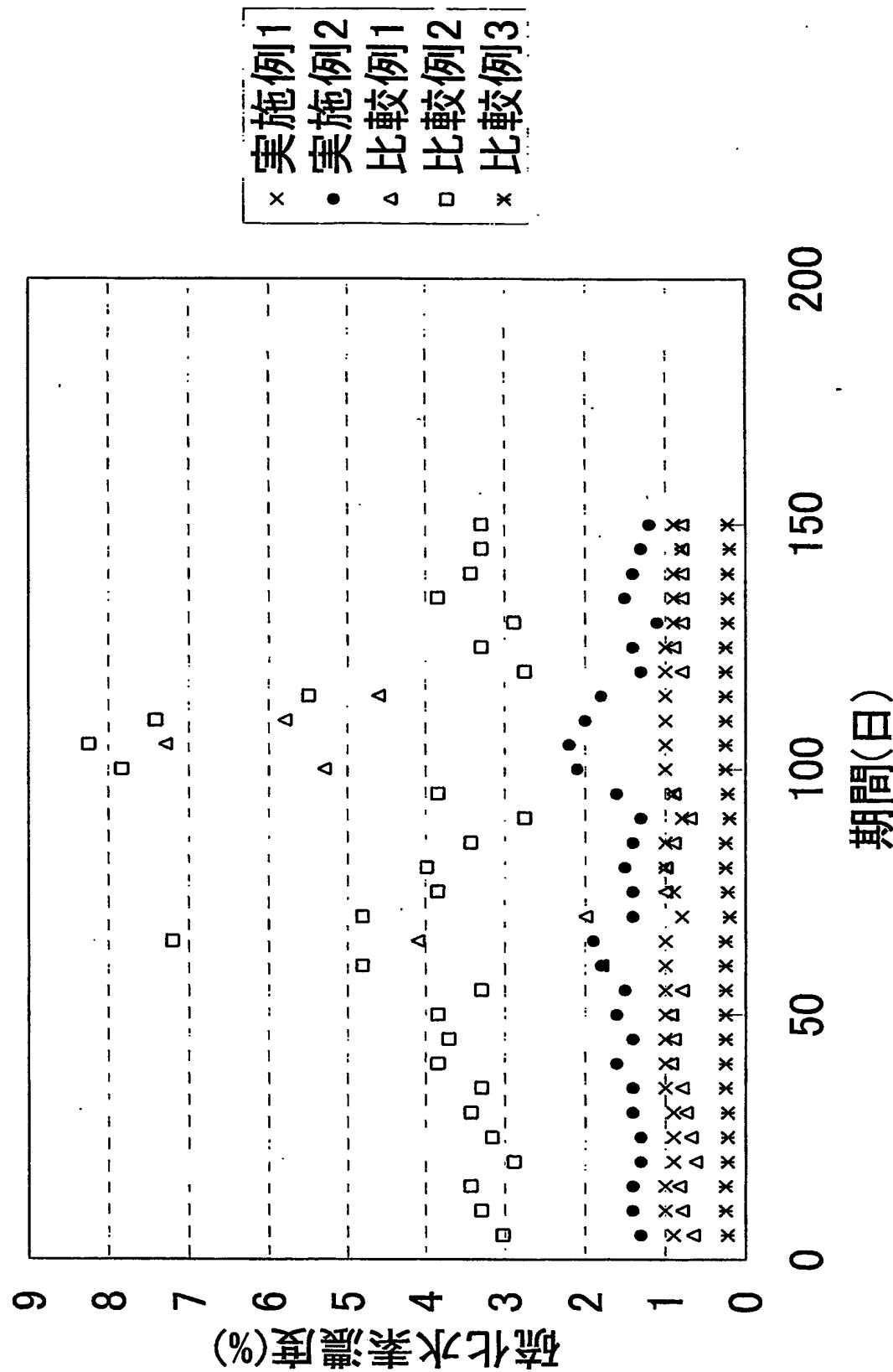
3/10

図 3



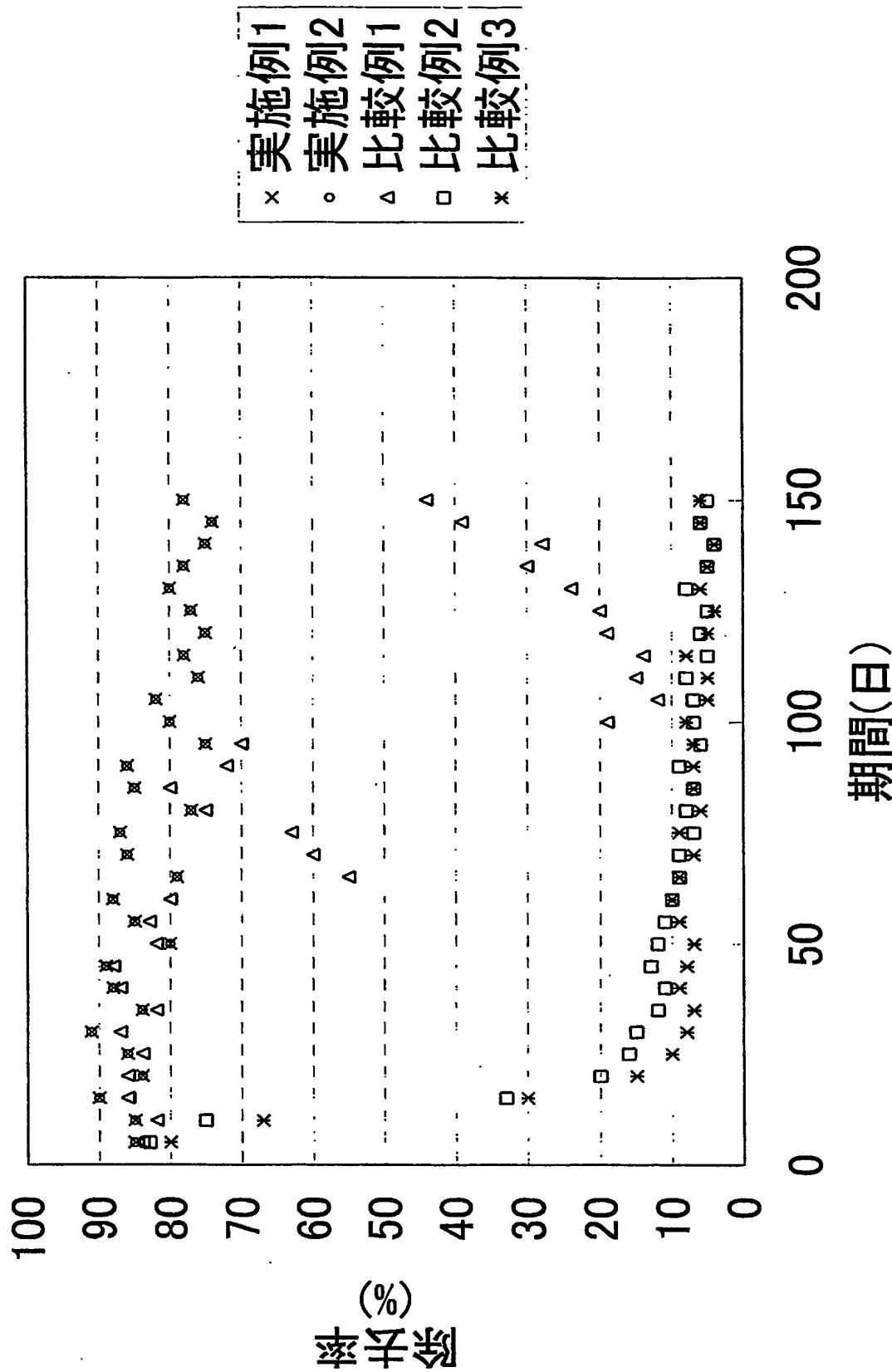
4/10

図 4



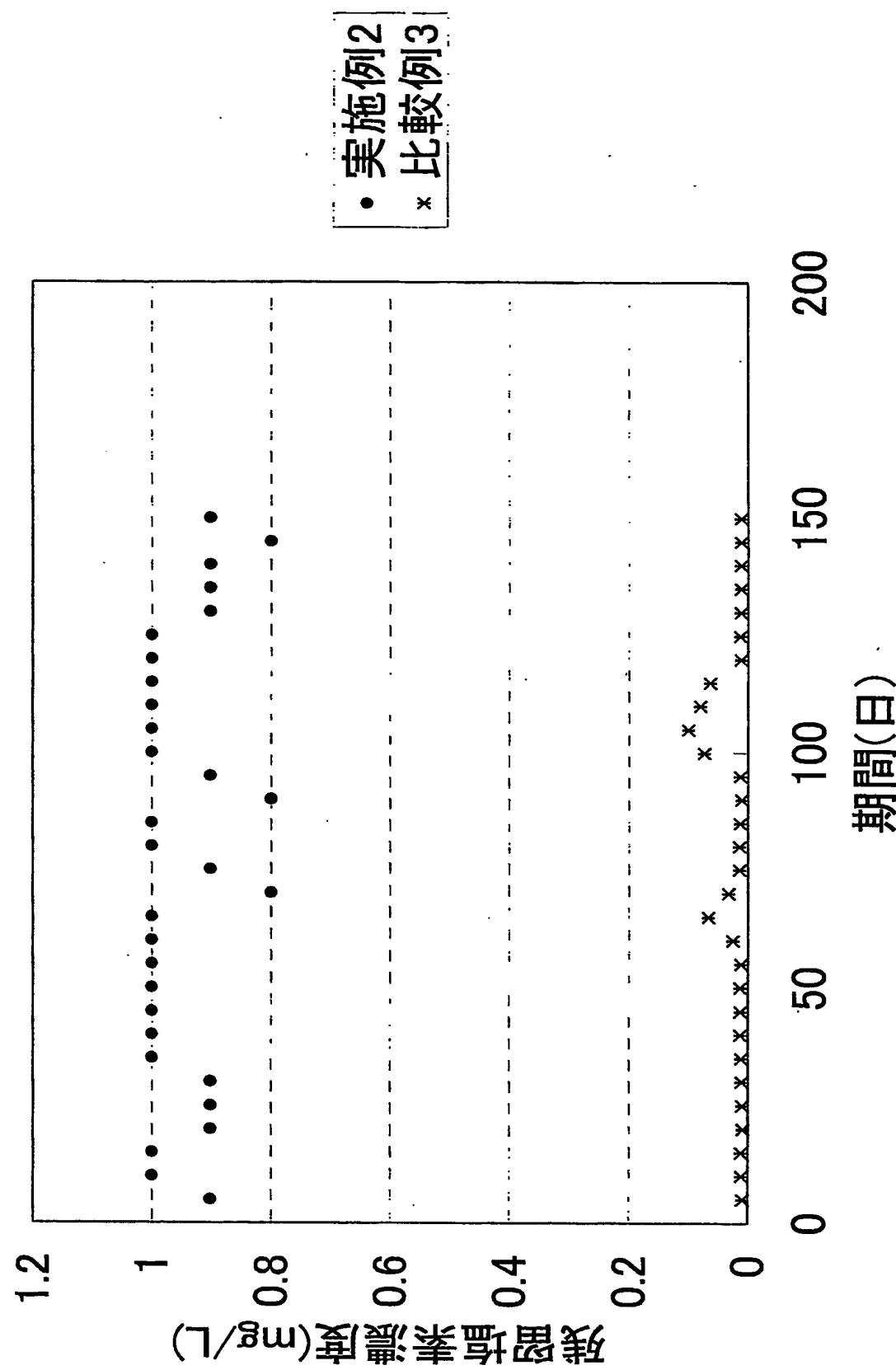
5/10

図 5



6/10

図 6



7/10

図 7

経過日数	CODCr容積負荷				
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
5	1	1	1	1	1
10	1	1	1	1	1
15	1	1	1	1	1
20	3	3	3	1	1
25	3	3	3	1	1
30	3	3	3	1	1
35	5	5	5	1	1
40	5	5	5	1	1
45	5	5	5	1	1
50	7	7	7	1	1
55	7	7	7	1	1
60	7	7	7	1	1
65	10	10	10	3	1
70	10	10	10	3	1
75	10	10	10	3	1
80	15	15	10	3	1
85	15	15	10	3	1
90	15	15	15	3	1
95	20	20	15	3	1
100	20	20	15	3	1
105	20	20	15	3	1
110	25	25	15	3	1
115	25	25	15	3	1
120	25	25	15	3	1
125	25	25	15	3	1
130	25	25	15	3	1
135	25	25	15	3	1
140	25	25	15	3	1
145	25	25	15	3	1
150	25	25	15	3	1

8/10

図 8

経過日数	溶存 硫化物 濃度	パイオガス 硫化水素濃度				
		原水	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
5	220	0.9	1.3	0.7	3.0	0.2
10	240	1	1.4	0.8	3.3	0.3
15	250	1	1.4	0.8	3.4	0.3
20	210	0.9	1.3	0.6	2.9	0.2
25	230	0.9	1.3	0.7	3.2	0.2
30	250	0.9	1.4	0.8	3.4	0.2
35	240	1	1.4	0.8	3.3	0.3
40	280	1	1.6	0.9	3.8	0.3
45	270	1	1.4	0.9	3.7	0.3
50	280	1	1.6	0.9	3.8	0.3
55	240	1	1.5	0.8	3.3	0.3
60	350	1	1.8	1.8	4.8	0.3
65	450	1	1.9	4.1	7.2	0.3
70	300	0.8	1.4	2.0	4.8	0.2
75	280	0.9	1.4	1.0	3.8	0.2
80	290	1	1.5	1.0	4.0	0.3
85	250	1	1.4	0.9	3.4	0.3
90	200	0.8	1.3	0.7	2.7	0.2
95	280	0.9	1.6	0.9	3.8	0.2
100	570	1	2.1	5.3	7.8	0.3
105	600	1	2.2	7.3	8.2	0.3
110	540	1	2	5.8	7.4	0.3
115	400	1	1.8	4.6	5.5	0.3
120	200	1	1.3	0.8	2.7	0.3
125	240	1	1.4	0.9	3.3	0.3
130	210	0.9	1.1	0.8	2.9	0.2
135	280	0.9	1.5	0.8	3.8	0.2
140	250	0.9	1.4	0.8	3.4	0.2
145	240	0.8	1.3	0.8	3.3	0.2
150	240	0.9	1.2	0.8	3.3	0.2

9/10

図 9

経過日数	CODcr 除去率				
	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
5	85	85	84	83	80
10	85	85	82	75	67
15	90	90	86	33	30
20	84	84	86	20	15
25	86	86	84	16	10
30	91	91	87	15	8
35	84	84	82	12	7
40	88	88	87	11	9
45	89	89	88	13	8
50	80	80	82	12	7
55	85	85	83	11	9
60	88	88	80	10	10
65	79	79	55	9	9
70	86	86	60	9	7
75	87	87	63	7	9
80	77	77	75	8	6
85	85	85	80	7	7
90	86	86	72	9	7
95	75	75	70	6	7
100	80	80	19	7	8
105	82	82	12	7	5
110	76	76	15	8	5
115	78	78	14	5	8
120	75	75	19	6	5
125	77	77	20	5	4
130	80	80	24	8	6
135	78	78	30	5	5
140	75	75	28	4	4
145	74	74	39	6	6
150	78	78	44	5	6

10/10

図 10

経過日数	残留塩素濃度	
	実施例2	比較例3
5	0.9	0.0
10	1	0.0
15	1	0.0
20	0.9	0.0
25	0.9	0.0
30	0.9	0.0
35	1	0.0
40	1	0.0
45	1	0.0
50	1	0.0
55	1	0.0
60	1	0.0
65	1	0.1
70	0.8	0.0
75	0.9	0.0
80	1	0.0
85	1	0.0
90	0.8	0.0
95	0.9	0.0
100	1	0.1
105	1	0.1
110	1	0.1
115	1	0.1
120	1	0.0
125	1	0.0
130	0.9	0.0
135	0.9	0.0
140	0.9	0.0
145	0.8	0.0
150	0.9	0.0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/004403

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C02F3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C02F3/28, C02F11/00-11/20, C02F1/72, C02F1/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A.	JP 2002-292377 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 08 October, 2002 (08.10.02), Claims 1, 7; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
A	JP 51-90163 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 August, 1976 (07.08.76), Claims & DE 2604484 A & FR 2300047 A	1-5
A	JP 1-207187 A (Kurita Water Industries Ltd.), 21 August, 1989 (21.08.89), Page 2, upper left column, lines 16 to 20, lower left column, lines 4 to 7 (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 August, 2004 (30.08.04)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2004 (14.09.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2004/004403
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-79590 A (Toshiba Corp.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 4-341388 A (Shimizu Corp.), 27 November, 1992 (27.11.92), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 11-689 A (Kurita Water Industries Ltd.), 16 January, 1999 (16.01.99), Claims; column 1, lines 22 to 38 (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/004403

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C02F3/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C17 C02F3/28, C02F11/00-11/20, C02F1/72, C02F1/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2004
日本国登録実用新案公報	1994-2004
日本国実用新案登録公報	1996-2004

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-292377 A (三菱重工業株式会社) 2002. 10. 08, 請求項1, 請求項7, 図1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
A		3
A	JP 51-90163 A (住友化学工業株式会社) 1976. 08. 07, 特許請求の範囲 & DE 2604484 A & FR 2300047 A	1-5
A	JP 1-207187 A (栗田工業株式会社) 1989. 0	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 08. 2004

国際調査報告の発送日

14. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

加藤 幹

4D 3231

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
	8. 21, 第2頁左上欄第16~20行, 第2頁左下欄第4~7行 (ファミリーなし)	
A	J P 2 0 0 1 - 7 9 5 9 0 A (株式会社東芝) 2 0 0 1 . 0 3. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 4 - 3 4 1 3 8 8 A (清水建設株式会社) 1 9 9 2 . 1 1. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 1 1 - 6 8 9 A (栗田工業株式会社) 1 9 9 9 . 0 1 . 0 6, 特許請求の範囲, 第1欄第22-38行 (ファミリーなし)	1-5